Beiträge

zur

Kenntniss der Einwirkung weinsaurer Verbindungen auf polarisirtes Licht.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in den Naturwissenschaften

unter dem Præsidium

von

Prof. Dr. **Felix Hoppe-Seyler,**

o. ö. Professor der angewandten Chemie,

vorgelegt von

Paul Koch

aus Kirchheim u/T.

Tübingen, 1869.

Druck von Heinrich Laupp.

Indem ich dieses Schriftchen der Oeffentlichkeit übergebe, sage ich allen meinen Lehrern für die mir vielfach bewiesene Güte und Freundlichkeit meinen herzlichsten Dank.

Insbesondere fühle ich mich gedrungen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Hoppe-Seyler, für das mir stets bewiesene Wohlwollen, besonders aber auch für die gütige Unterstützung, die er mir bei der Ausarbeitung dieses Schriftchens zu Theil werden liess, meinen aufrichtigsten und herzlichsten Dank zu sagen.

Paul Koch.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550006_0063

Als Biot bei seinen berühmten bahnbrechenden Untersuchungen über die Rotation der Polarisationsebene durch verschiedene organische Stoffe oder deren Lösungen die Einwirkung der Weinsäure auf polarisirtes Licht kennen lernte, wurde seine Aufmerksamkeit von den Eigenthümlichkeiten derselben in so hohem Maasse gefesselt, dass er ihrem Studium mehrjährige Arbeiten widmete und auch später noch mehrmals zur weiteren Prüfung derselben zurückkehrte. Zahlreiche grössere und kleinere Abhandlungen von ihm schildern die mannigfaltigen Versuche, welche er anstellte und die auffallenden optischen Eigenschaften, die er gefunden hat *). Biot's frühere Untersuchungen hatten ihn zu der Ansicht geführt, dass die moleculare Einwirkung der Stoffe auf polarisirtes Licht, welche eine Drehung der Polarisationsebene bewirkt, von den selbst inactiven Lösungsmitteln derselben nicht beeinflusst werde, dass diese activen Molecüle nur als disseminirt in den Lösungsmitteln anzusehen seien und ihre Einwirkung auf das Licht durch eine constante Zahl für jede Lichtart die specifische Rotation ausgedrückt werde. Die Beobachtung des Verhaltens der Weinsäure musste diese Anschauung modificiren und Biot sah sich desshalb später veranlasst, seine früheren andere Stoffe betreffenden Untersuchungen nochmals zu prüfen.

Die kleinen Aenderungen, welche er dabei hinsichtlich des spec. Drehungsvermögens constatirte, haben zwar principielle Wichtigkeit, aber sie liegen bereits den Fehlergrenzen sehr nahe und lassen daher eine genauere Messung nicht zu. Für die Weinsäure

*) Biot, Memoire sur plusieurs points fondamentaux de mechanique chimique. Memoire de l'academ. royal. des sciences de l'institut. de France T. 16, 1838. Ferner Annales de chimie et de physique Ser. III. Tm. 36. pag. 257, 1852; ebendaselbst Ser. III. Tm. 59. pag. 206, 1860.

ergab sich aber durch Biot's Untersuchungen evident das Resultat, dass die Rotation, welche die Lösungen derselben bewirken, in hohem Grade beeinflusst werde von den verschiedensten andern Stoffen, die ausser dieser Säure in der Lösung enthalten sind, wenn diese Stoffe für sich selbst auch weder eine kräftige Affinität zur Weinsäure, noch rotirende Einwirkung auf polarisirtes Licht zeigten. Die Masse jedes Lösungsmittels verändert die specifische Drehung der Weinsäure. Es war einleuchtend, dass das Molecul der Weinsäure selbst eine Aenderung erlitten haben muss, wenn seine Einwirkung auf das Licht verändert ist, es ergab sich also in der Rotation des Lichtes ein feines Hülfsmittel zur Erkennung molecularer Aenderung, die in anderer Weise nicht erkannt werden konnte. Die Ansichten, welche Biot, gestützt auf seine Beobachtungen über den Zusammenhang der chemischen Verhältnisse und der Rotation, aussprach, erhielten bald durch die schönen Entdeckungen Pasteurs, betreffend die Spaltung und künstliche Bildung der Traubensäure eine glänzende Bestätigung.

Nur in der Verbindung mit Glycinerde fand Biot für die Weinsäure eine bei jeder Verdünnung der Lösung mit Wasser constant bleibende specifische Rotation. Die Lösungen aller übrigen Verbindungen zeigten Veränderung des Drehungsvermögens entsprechend 1) der Verdünnung mit Wasser. 2) der Einwirkung von Basen oder Säuren. 3) der Temperatur.

Die freie Weinsäure endlich zeigte in ihren Lösungen nicht allein diese Veränderlichkeit der specifischen Rotation je nach der Verdünnung und Temperatur, sie schien auch das bereits als erwiesen angesehene Gesetz, dass nämlich bei jeder Rotation der Winkel der Ablenkung der Polarisationsebene umgekehrt proportional dem Quadrate der Wellenlänge der Lichtarten sei, umzustossen, indem sich in nicht zu verdünnten Lösungen von Weinsäure und besonders bei niederer Temperatur die Rotation des blauen und violetten Lichtes geringer, als die des grünen erwies.

Trotz den sorgfältigen fortgesetzten Untersuchungen Biot's finden sich in der Kenntniss der Rotationsverhältnisse der Weinsäure noch so grosse Lücken, dass ein allgemeiner Ueberblick über dieselben und eine Erklärung derselben noch nicht möglich erscheint. Einerseits liegen noch keine Bestimmungen der speci-

fischen Rotationen einer grossen Anzahl von weinsauren Verbindungen vor und es erscheint doch sehr wichtig, sie möglichst ausgedehnt zu gewinnen, da Biot's Untersuchungen bedeutende Differenzen in der Einwirkung der verschiedenen chemischen Körper auf die Weinsäure bezüglich ihrer Rotation constatirt haben, andererseits sind die Untersuchungen Biot's selbst in vielen Punkten zu ergänzen, auch in Betreff der Verbindungen, deren Rotation er bestimmt hat, da Biot nur für das Licht, welches mit Kupferoxydul gefärbtes rothes Glas durchlässt, ausgedehntere Untersuchungen ausgeführt, grünes Glas, Natriumlicht seltener und bestimmte Farben des Spectrums gar nicht benutzt hat. Da er das Nicolsche Prisma als Polariseur durchaus verwarf, fehlte seinem Polarisationsinstrumente die erforderliche Lichtintensität zur Messung der Rotationen in den prismatisch zerstreuten Lichtstrahlen. Für die Lösungen freier Weinsäure in Wasser oder Alcohol bei verschiedener Concentration hat vor einigen Jahren Arndtsen*) Bestimmungen der Rotationen für die Hauptlinien des Sonnenspectrum ausgeführt, welche Biot's Angaben bestätigen und ergänzen, für die Verbindungen der Weinsäure fehlt dagegen diese Ergänzung noch.

Die Methode, deren ich mich zur Ausführung der Bestimmung der Rotationen bedient habe, ist dieselbe, welche Herrn Prof. Dr. Hoppe-Seyler bei seinen Untersuchungen über die Circumpolarisation der Gallensäuren **) benützt und beschrieben hat, und nur wenige vergleichende Bestimmungen sind mit dem Solcil'schen Saccharometer ausgeführt. Ein Heliostat warf das Sonnenlicht durch einen stellbaren verticalen Spalt in das dunkle Zimmer, in welchem die Beobachtungen angestellt wurden; durch eine achromatische Linse parallel gemacht, trafen die Lichtstrahlen der Reihe nach das polarisirende Nicol'sche Prisma, die zu untersuchende Flüssigkeit in einer Röhre von bekannter Länge, dann das analysirende Nicol'sche Prisma, wurden dann durch ein Schwefel-

---

*) Arndtsen. Sur la polarisation circulaire de la lumière dans divers liquides. Annales de chim. et de phys. Tom. 54, pag. 403, 1858.

**) Journal f. pract. Chem. Bd. 89, pag. 257 und Hoppe-Seyler, physiolog. patholog. chemisch. Analyse, 2. Auflage, pag. 26.

kohlenstoffprisma in ihr Spectrum zerlegt und dies mit einem Fernrohre von ungefähr 6maliger Vergrösserung beobachtet.

Vor dem Beginne einer jeden Beobachtungsreihe wurde zunächst, ehe das Prisma und Fernrohr aufgestellt waren, die Stellung der beiden Nicol'schen Prismen zu einander geprüft, indem bei sehr eng gestelltem Spalte direktes Sonnenlicht vom Heliostaten durch die beschriebene Combination von Apparaten mit dem Auge beobachtet wurde, während das analysirende Prisma genau auf den Nullpunkt der Scala eingestellt war; die geringste Ungenauigkeit in der rechtwinkligen Stellung des Polariseurs ist nach diesem Verfahren sofort zu erkennen und zu corrigiren. Nachdem dann das Schwefelkohlenstoffprisma und Fernrohr eingestellt waren, wurde die die zu prüfende Lösung enthaltende Röhre eingelegt, das Fadenkreuz auf die Spectrallinie eingestellt, für welche die Rotation bestimmt werden sollte und nun das analysirende Prisma gedreht, bis der Eliminationsstreif mit dem Fadenkreuz zusammenfiel, oder vielmehr letzteres die Mitte des schwarzen Streifen einnahm, die Ablenkung abgelesen und dann nach Drehung des Analyseurs constatirt, dass Fadenkreuz und Spectrallinie noch sich deckten. Es war diess letztere besonders dann recht nöthig, wenn, wie es oft nicht zu vermeiden war, der Spalt erweitert werden musste, um hinreichende Lichtstärke und damit Verminderung der Breite des Eliminationsstreifen zu erhalten.

Um die Breite dieses schwarzen Streifen zu verringern, hat Arndtsen bei schwachen Rotationen eine zweite Röhre mit einer Flüssigkeit von starker und vorher genau bestimmter Rotation eingeschaltet; ich habe es statt dessen vorgezogen, für schwach drehende Flüssigkeiten ein recht langes Rohr zu benützen. Nur für stark drehende Lösungen wurde die Röhrenlänge zu 0,2 ^{M} gewählt, die meisten Flüssigkeiten wurden in 0,3995 ^{M} Länge der Schicht, sehr schwache Lösungen dagegen in einer 2,037 ^{M} langen Röhre untersucht; übrigens sind unten für alle Beobachtungen die Röhrenlängen speciell angegeben.

Die sämmtlichen untersuchten Verbindungen der Weinsäure waren frisch bereitet und zwar entweder vorher crystallisirt dargestellt und in gewogener Quantität in Wasser gelöst, oder aus einer concentrirten Weinsäurelösung von bekanntem Gehalt durch

Neutralisiren mit den bezüglichen Basen erhalten; nur in wenigen Fällen wurde allein in einem bestimmten Volumen der Lösung durch Verdampfen und Trocknen bei passender Temperatur der Salzgehalt bestimmt.

I. Neutrales weinsaures Kali.

$C_4\ H_4\ K_2\ O_6$.

Mit der Bereitung desselben hielt ich mich wie bei den meisten noch zu erwähnenden Salzen an die in Gmelin's Handbuch der Chemie, Band 5, Seite 379 bis 431 gegebenen Vorschriften.

Saures weinsteinsaures Kali wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt, die Lösung filtrirt, bis nahe an den Krystallisationspunct eingedampft und nun über Schwefelsäure vollends abgedunstet. Es bildeten sich schöne Krystalle aus, welche durch Abwaschen und nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt wurden. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle waren vollständig klar und von zuverlässiger Reinheit. Die Untersuchungen wurden nun einerseits so ausgeführt, dass eine gewisse Quantität des über Schwefelsäure getrockneten Salzes in einem bestimmten Volum Wasser aufgelöst wurde, anderseits wurde eine Weinsäurelösung von bestimmtem Gehalte mit reiner Kalilauge neutralisirt.

Nro. 1 der folgenden Tabelle wurde nach der ersten Methode untersucht. Es wurden nämlich 20 Grammes des gut getrockneten Salzes in 100 Ccm. Flüssigkeit gelöst, filtrirt und nun diese Lösung in dem 0,3995 ^{M} langen Rohr auf das Drehungsvermögen derselben untersucht.

Es betrug die beobachtete Drehung für die Linie D. $21^0{,}6$ bei 21^0 Cels. bei einem Gehalt von 13,257 freier Weinsäure *) und würde sich sonach die specifische Rotation desselben auf $40^0{,}80$ berechnen. Die Bestimmungen nach der zweiten Methode ergaben etwas andere Resultate, jedoch liegt die Verschiedenheit den Fehlergrenzen sehr nahe (vergl. unten die Tabelle).

Die Verschiedenheit der Werthe bei der specifischen Rotation in den beiden Tabellen mag wohl die Ursache darin haben, dass

*) Das Aequivalent zu 150 angenommen.

es ungemein schwierig ist, bei den hygroscopischen Eigenschaften des Salzes dasselbe ganz trocken zu erhalten. Brandes*) gibt an, dass das neutrale weinsaure Kali in 53 Tagen 82,3% Wasser aufzunehmen im Stande sei. Ausserdem ist die Temperaturverschiedenheit von wesentlichem Einfluss, während erstere Methode bei einer Temperatur von 21° Cels. ausgeführt wurde, ist Letztere bei 10—11° Cels. gemacht worden.

II. Neutrales weinsaures Natron.

$C_4 H_4 Na_2 O_6 + 2 H_2 O.$

Dasselbe durch Neutralisation von Weinsäure mit kohlensaurem Natron gewonnen, wurde auf die gleiche Weise wie das neutrale weinsaure Kali gereinigt, und gut getrocknet zur Bereitung der zu untersuchenden Lösungen verwendet. Eine Lösung von 20 Grmm. trockenen Salzes in 100 Cubc. Lösung zeigte eine Rotation von 21°,7 für die Linie D und berechnete sich die specifische Rotation der 13,043 Grmm. betragenden freien Weinsäure auf 41°,65.

III. Neutrales weinsaures Ammoniak.

$C_4 H_4 (NH_4)_2 O_6.$

Eine concentrirte Lösung von Weinsäure wurde mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt und unter öfterem Zusatz von kohlensaurem Ammoniak abgedampft. Die in der Kälte erhaltenen Krystalle waren von seltener Grösse und vollkommenen Ausbildung. Durch Umkrystallisiren gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet, wurden dieselben wie das Natronsalz behandelt. Eine Auflösung von 20 Grmm. in 100 Cubc. Lösung gab eine Rotation von 28°,5 für die Linie D; die 16,304 Grmm. freie Säure zeigten sonach eine specifische Rotation von 43°,75.

---

*) Gmelin Bd. 5, pag. 385.

IV. Neutrales weinsaures Lithion.

$C_4\ H_4\ Li_2\ O_6$.

Einige Versuche, dieses Salz in grössern Krystallen zu erhalten, schlugen sämmtlich fehl; durch Eintragen von kohlensaurem Lithion in eine Lösung von Weinsäure bis zur Neutralisation und vorsichtiges Abdunsten wurde dieses Salz, welches eine schneeweisse Masse von microscopischen kurzen Krystallnadeln bildete, dargestellt, und ganz in der bisherigen Weise untersucht, indem eine Menge von 20 Grmm. zu 100 Cubc. Lösung aufgelöst wurde. Es zeigte diese Lösung bei einem berechneten Gehalt von 15,873 freier Weinsäure, bei 21° Cels. eine Drehung für die Linie D von 22°,5, während die specifische Drehung 35°,48 betrug. Die specifische Drehung würde bei den beiden Methoden in diesem Falle vollständig übereinstimmen.

I. Tabelle. Neutralsalze.

		Gehalt an Salz in Grammen in 100 Cubc. Fluss.	Gehalt an freier Säure in 100 Cubc. Flüssigkeit berechnet.	Spec. Gewicht der Flüssigkeit.	Beobachtete Drehung für die Linie D.	Temperatur bei der Beobachtung.	Spec. Rotation der freien Weinsäure berechnet	Länge der Röhre.
Neutr. w. Kali	$C_4H_4K_2O_6$	20	13,257	1,099	21°,6	21° C.	40°,80	0,3995 M
„ „ Natron	$C_4H_4Na_2O_6$	20	13,043	1,114	21°,7	21° „	41°,65	„
„ „Ammon.	$C_4H_4(NH_4)_2O_6$	20	16,304	1,088	28°,5	21° „	43°,75	„
„ „ Lithion	$C_4H_4Li_2O_6$	20	15,873	1,105	22°,5	21° „	35°,48	„

II. Tabelle. Neutrales weinsaures Kali.

Nro.	Weinsäure in 100 Cm. Flüssigk.	Spec. Gew. d. Lösung.	Temperat. der spec. Gewichtbest.	Beobachtete Rotation. C	D	E	b	F	G	Länge des Beobachtungsrohrs	Temp. der Lösung.	Specifische Rotation der Weinsäure berechnet. C	D	E	b	F	G
I.	23,536	1,2180	12°,3	34°,0	41°,5	52°,2	54°,3	61°,0	80°,0	0,3995	10,0	36,16	44,14	55,52	57,75	65,94	85,08
II.	18,829	1,1760	13°,0	26,7	32,8	41,6	43,8	49,6	63,0	»	11,0	35,49	43,60	55,30	58,23	65,94	83,75
III.	17,652	1,1656	13°,5	24,4	30,9	38,8	40,4	46,0	59,0	»	10,0	34,60	43,82	55,02	57,29	65,23	83,66
IV.	14,122	1,1338	12°,5	18,7	24,7	30,5	31,3	36,1	47,0	»	10,0	33,15	43,78	54,06	55,48	64,00	83,28
V.	11,768	1,1133	12°,5	16,3	20,3	25,9	26,7	30,3	39,5	»	11,0	34,67	43,18	55,09	56,79	64,45	84,02
VI.	7,845	1,0825	13°,0	10,3	13,5	16,8	17,4	19,9	36,1	»	11,0	32,86	43,08	53,60	55,51	63,50	83,28
VII.	21,192	—	—	—	36,7	—	—	—	—	»	14,0	—	43,35	—	—	—	—

III. Tabelle. Neutrales weinsaures Lithium.

Nro.	Weinsäure in 100 Cm. Flüssigk.	Spec. Gew. derselben.	Temp. der Gew.	Beobachtete Rotation. C	D	E	b	F	G	Länge der Röhre.	Temp. d. Drehung.	Specifische Rotation der Weinsäure berechnet. C	D	E	b	F	G
I.	16,109	1,1045	13,0	18,6	23,8	29,2	30,5	34,2	44,0	0,3995	11° C.	28,90	36,05	45,37	47,39	53,13	68,37
II.	12,082	1,0796	13,5	—	17,6	—	—	—	—	»	10° C.	—	36,46	—	—	—	—
III.	8,055	1,0542	14,0	—	12,1	—	—	18,0	—	»	10° C.	—	37,60	—	—	55,93	—
IV.	6,444	1,0437	14,0	—	10,0	—	—	14,7	—	»	10° C.	—	38,84	—	—	57,11	—
V.	5,370	1,0359	15,0	—	8,0	—	10,6	12,2	—	»	10° C.	—	37,30	—	49,41	56,87	—
VI.	15,873	—	—	—	22,5	—	—	—	—	»	21°,0	—	35,48	—	—	—	—

Alkalidoppelsalze.

Die Bereitung der Lösungen bei dieser Abtheilung von Salzen, resp. die Bestimmungen des Salzgehaltes derselben erfuhren eine kleine Abänderung, indem nicht wie bisher die Salzmengen vorher abgewogen, zu einem bestimmten Volum Flüssigkeit aufgelöst wurden, sondern indem eine beliebige Menge Salz in einem bestimmten Volum destillirtem Wasser aufgelöst und nachher durch Abdampfen und vorsichtiges Abdunsten und Trocknen über Schwefelsäure der Rückstand bestimmt wurde.

I. Weinsaures Natron-Kali.

$C_4\ H_4\ Na\ K\ O_6 + 4\ H_2\ O.$

Eine Lösung dieses in schönen und reinen Krystallen leicht zu erhaltenden Salzes, deren Gehalt an Salz für 100 Cubc. Flüssigkeit 10,631 Grmm. freier Weinsäure entsprach, zeigte eine Drehung von 17°,8 für die Linie D und beträgt also die specifische Drehung für die Weinsäure 41°,92 für das Licht dieser Linie.

II. Weinsaures Kali-Ammoniak.

$C_4\ H_4\ K(NH_4)\ O_6.$

Die ungemein leichte Zersetzlichkeit einerseits, sowie die grosse Schwierigkeit andererseits, dieses Salz bei einer Sommertemperatur von 25—27° Cels. krystallisirt zu erhalten, erschwerten mir die Darstellung desselben bedeutend. Jedoch bei Anwendung einer Kältemischung gelang es mir, eine Parthie schön ausgebildete Krystalle zu erhalten, und es bewährt sich somit die Bemerkung in Gmelin's Handbuch: „Je kälter desto grösser und fester werden die Krystalle, vgl. Wittstein, Buchholz u. s. w. hierbei vollständig.

Ueber Schwefelsäure konnten diese Krystalle nicht getrocknet werden, ohne dass theilweise Zersetzung unter Verlust von Ammoniak eintrat, was zwar auch schon an der Luft geschieht, jedoch nicht in so kurzer Zeit und in dem Maasse. Dieses Verhalten machte eine schnelle Manipulation nothwendig, es blieb daher nur

das Abtrocknen zwischen Filtrirpapier übrig. Das auf diese Weise erhaltene Salz zeigte bei einer Concentration von 20,30 Grmm. auf 100 Cubc. Lösung eine Drehung für die Linie D von 22°,4. Es berechnete sich der Gehalt an freier Weinsäure auf 14,839 und zeigte diese bei 21° Cels. eine specifische Rotation von 37°,79.

III. Weinsaures Ammoniak-Natron.

$C_4\ H_4\ (NH_4)\ Na\ O_6 + 4\ H_2\ O.$

Dieses durch Neutralisiren des sauern weinsauern Natron mit kohlensaurem Ammoniak oder umgekehrt des sauern weinsauern Ammoniak mit kohlensaurem Natron leicht darstellbare Salz zeigte in einer Lösung von 10,6 Grmm. in 100 Cubc. eine Drehung für die Linie D von 11°,8, während sich die specifische Drehung bei einem Gehalte von 6,0920 Grmm. freier Säure auf 48°,49 berechnete.

IV. Weinsaures Lithion-Kali.

$C_4\ H_4\ Li\ KO_6 + H_2\ O.$

Durch Neutralisiren des sauern weinsteinsauern Kali mit kohlensaurem Lithion wurden hübsche Krystalle dieses Salzes erhalten und zeigte eine Auflösung von 10,1 Grmm. in 100 Cubc. Flüssigkeit eine Drehung für die Linie D von 11°,8, wonach sich die specifische Drehung der 7,139 Grmm. betragenden freien Weinsäure bei 21° C. auf 41°,37 berechnet.

IV. Tabelle. Alkalidoppelsalze.

		Gehalt an Salz in Gr. in 100 Ccm. Flüssigkeit.	Gehalt an freier Säure in 100 Ccm. Flüssigkeit berechnet.	Spec. Gewicht der Flüssigkeit.	Beobachtete Drehung für die Linie D.	Temperatur bei der Beobachtung.	Spec. Rotation der freien Weinsäure berechnet.	Länge des Beobachtungsrohrs.
Weinsaures Natron-Kali	$C_4H_4NaKO_6 + 4H_2O$	20,0	10,631	1,0950	17°,8	21° Cels.	41°,92	0,3995
Kali-Ammoniak	$C_4H_4(NH_4)KO_6$	20,3	14,839	1,0908	22°,4	21° „	37,79	
Natron-Ammon.	$C_4H_4(NH_4)NaO_6+4H_2O$	10,6	6,0920	1,0615	11°,8	21° „	48,49	
Lithion-Kali	$C_4H_4LiKO_6$	10,1	7,1390	1,0553	11°,8	21° „	41,37	

Saure Salze.

Die Untersuchung dieser Salze wurde, mit Ausnahme des sauern weinsauern Lithionsalzes durch ihre Schwerlöslichkeit ungemein erschwert. Das saure weinsaure Kali zeigte, trotz der ziemlichen Länge der Röhre eine so geringe Rotation, dass eine genaue Feststellung der Rotation für die Linie D und somit auch der specifischen Rotation unmöglich war. Besser war es mit Natron und Ammoniak, bei welchen der Eliminationsstreifen schon viel begrenzter auftrat.

I. Saures weinsaures Natron.

$C_4\ H_5\ Na\ O_6 + H_2\ O.$

Dieses sehr leicht und rein darstellbare Salz zeigte bei einem Salzgehalt von 5,5 Grmm. in 100 Ccm. Lösung eine Rotation von $27^0,5$ für die Linie D, welches bei 4,342 Grmm. freier Weinsäure und 21^0 Cels. eine specifische Rotation von $31^0,09$ ergeben würde.

II. Saures weinsaures Ammoniak.

$C_4\ H_5\ (NH_4)\ O_6.$

Dieses ebenfalls leicht sehr rein zu erhaltende Salz zeigte bei 2,48 Salzgehalt auf 100 Ccm. Lösung eine Drehung für die Linie D von $13^0,8$, wornach die 2,228 Grmm. betragende freie Weinsäure eine specifische Rotation von $30^0,41$ bei 21^0 Cels. bewirken würde.

III. Saures weinsaures Lithion.

$C_4\ H_5\ Li\ O_6 + 1^1/_2\ H_2\ O.$

Während bei den beiden oben angeführten Salzen die Untersuchung in der 2,037 ^{M} langen Röhre ausgeführt werden musste, gestattete es die Löslichkeit dieses Salzes, dasselbe in der 0,3995 ^{M} langen Röhre zu untersuchen.

Das Salz, welches ich in schönen kleinen Krystallen erhielt,

wurde durch Zusatz von überschüssiger Weinsäure zu dem Neutralsalze, Abdampfen, Krystallisiren u. s. w. erhalten.

Es zeigte die 12,75 Grmm. Salz enthaltende Lösung eine Drehung für die Linie D von $16^0,4$, und berechnete sich die specifische Drehung der 10,50 Grmm. betragenden freien Weinsäure bei 21^0 Cels. auf $39^0,28$.

V. Tabelle. Saure Salze.

		Gehalt an Salz in 100 Ccm. Flüssigkeit.	Gehalt an freier Säure in 100 Ccm. Flüssigkeit berechnet.	Spec. Gewicht der Flüssigkeit.	Beobachtete Drehung für die Linie D.	Temperatur bei der Beobachtung.	Spec. Rotation der freien Weinsäure berechnet.	Länge der Röhre.
Saures Weins. Natron	$C_4H_5NaO_6 + H_2O$	5,50	4,342	1,03105	$27^0,5$	21^0 Cels.	31,9	2,037
„ Ammoniak	$C_4H_5NH_4O_6$	2,48	2,228	1,01122	$13^0,8$	21^0 „	30,41	—
„ Lithion	$C_4H_5LiO_6 + 1^1/_2H_2O$	12,75	10,50	1,07360	$16^0,4$	21^0 „	39,28	0,3995

Borsäure-Weinsäure.

Einer Auflösung von Borsäure wurden nach und nach 1, 2, 3, 4 Aequivalente Weinsäure zugesetzt, und die Beobachtungen ganz in der Weise vorgenommen wie bisher, und zwar in der 0,3995 M langen Röhre; es ergaben sich die in folgender Tabelle Nro. VI. zusammengestellten Resultate.

Tabelle VI. Borsäure-Weinsäure.

Nr.	In 100 Ccm. Flüssigkeit sind Weinsäure.	Borsäure krystallisirt.	Aequivalentverhältniss der Weinsäure zur Borsäure.	Beobachtete Drehung. C	D	E	b	F	G	Temperatur.	Länge des Beobachtungsrohrs.	Berechnete specifische Drehung der Weinsäure. C	D	E	b	F	G
I.	46,56	—	T : 0	14,0	16,1	—	17,5	17,1	11,5	18,5° C.	0,3995	—	—	—	—	—	—
II.	16,63	6,87	T 1 : Bo1	22,6	28,9	37,2	38,3	44,5	57,5	—	—	33,975	43,44	55,92	57,58	66,90	86,44
III.	24,51	5,06	T 2 : Bo1	31,3	38,8	49,4	50,9	58,0	75,3	—	—	31,926	39,58	50,39	51,92	59,16	76,81
IV.	29,11	4,01	T 3 : Bo1	31,6	39,7	50,5	52,1	58,0	75,0	—	—	27,138	34,09	43,70	44,74	49,81	64,41
V.	32,13	3,32	T 4 : Bo1	30,7	38,3	48,1	49,6	56,0	69,8	—	—	23,857	29,80	37,42	38,59	43,57	54,31

Arsen- und Antimonverbindungen.

Sämmtliche hier aufgezeichnete Salze konnte ich schön krystallisirt erhalten, ein Versuch jedoch, die weinsaure arsenige Säure in schönen Krystallen zu erhalten, schlug fehl. Es entstand blos eine Salzmasse, die in Wasser gelöst wieder die meiste arsenige Säure ausfallen liess, somit musste ich auf die Untersuchung dieser Verbindung verzichten. Eine constante Zusammensetzung scheint gar nicht vorhanden zu sein, und wenn auch die Menge der arsenigen Säure gewogen zu der bestimmten Weinsäurelösung gebracht und der nicht gelöste Rückstand abgezogen wurde, um die Menge der arsenigen Säure zu bestimmen, so blieb doch diese Methode immer noch nicht genau genug, um zuverlässige Resultate zu erhalten. Die quantitative Bestimmung des Arsen in der Verbindung lieferte nie constante, dem Aequivalent entsprechende Verhältnisse. Dieses Verhalten aber weiter zu verfolgen, konnte ich nicht unternehmen.

I. Weinsaure arsenige Säure Kali.

$C_4\ H_4\ (AsO)\ KO_6 + {}^1/_2\ H_2\ O.$

Durch längeres Kochen von Weinstein mit arseniger Säure, Eindampfen bis zu einer ziemlichen Concentration, erhielt ich schöne Krystalle, die durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt wurden. Es scheint das Verhalten bei Kali und Natron ganz das gleiche zu sein, wie es von Mitscherlich*) bei der weinsauren arsenigen Säure Ammoniak angegeben ist; nur durch stundenlanges Kochen wird die arsenige Säure in gehöriger Menge aufgenommen und scheidet sich ganz ebenso eine andere Krystallmasse aus (arsenige Säure und saures weinsteinsaures Kali resp. Natr., ich untersuchte es nicht weiter), wenn die Flüssigkeit nicht beinahe zur Syrupdicke abgedampft wurde.

Die Löslichkeit dieses Salzes ist äusserst gering und ich musste die in der Einleitung schon erwähnte lange Röhre von 2,037 M zur Bestimmung der Rotation anwenden. Trotz der ansehnlichen

*) Gmelins Handbuch der Chemie, Band V.

Länge der Röhre war die Drehung eine ziemlich geringe; sie betrug für die Linie D $5^0,8$ bei einem Salzgehalt von 0,65 Grmm. für 100 Cubc. Wasser, und würden dann die 0,3395 Grmm. freie Weinsäure bei 21^0 Cels. eine specifische Rotation von $83^0,87$ bewirken.

II. Weinsaures Arsenige Säure Natron.

$$C_4\ H_4\ (AsO)\ NaO_6 + {}^1/_2\ H_2\ O.$$

Wurde ganz auf die gleiche Weise wie das Kalisalz gewonnen und zeigte eine Lösung von 2,75 Grmm. Salzgehalt eine Drehung für die Linie D von $14^0,6$ und wäre dann die specifische Drehung bei 1,52217 Grmm. freier Weinsäure bei 21^0 Cels. $47^0,09$.

III. Weinsaures Arsenige Säure Ammoniak.

$$C_4\ H_4\ AsO\ (NH_4)\ O_6 + {}^1/_2\ H_2\ O.$$

Das Löslichkeitsverhältniss dieses Salzes gestattete die Untersuchung desselben in der 0,3995 M langen Röhre und zeigte eine Lösung von 5 Grmm. in 100 Ccm. Lösung eine Drehung für die Linie D von $6^0,4$, was bei einer Temperatur von 21^0 C. und einer 2,820 Grmm. betragenden Menge von freier Weinsäure eine specifische Rotation von $56^0,81$ ausmachte.

VII. Tabelle. Arsenverbindungen.

		Gehalt an Salz in 100 Cm. Flüssigkeit.	Gehalt an freier Säure in 100 C. Flüssigkeit berechnet.	Spec. Gewicht der Flüssigkeit.	Temperatur der Beobachtung.	Beobachtete Drehung für die Linie D.	Specif. Rotation für freie Säure berechnet.	Länge der Beobachtungsröhre.
Arsenigsäure Kali	$C_4H_4.AsOK,O_6+{}^1/_2H_2O$	0,65	0,3395	1,0080	21^0	5^08	$83^0,87$	2,037 M
„ „ Natron	$C_4H_4AsONaO_6+{}^1/_2H_2O$	2,75	1,5221	1,0168	21^0	14^06	47,69	„ „
„ „ Ammoniak	$C_4H_4NH_4AsOO_6+{}^1/_2H_2O$	5,00	2,8200	1,0059	21^0	$6^0,4$	56,81	0,3995 M

IV. Weinsaures Antimonoxydkali.

$$C_4\ H_4\ (SbO)\ K\ O_6 + {}^1/_2\ H_2\ O.$$

Eine Lösung dieses Salzes, welches sehr leicht und rein zu erhalten war, zeigte eine auffallend starke Drehung für die Linie D,

nämlich 53°,2 bei 17° Cels., was bei einem berechneten Gehalte von 4,204 Grmm. freier Weinsäure eine specifische Rotation von 17°,36 ausmacht.

V. Weinsaures Antimonoxyd-Ammoniak.

$C_4 H_4 (NH_4) (SbO) O_6 + {}^1/_2 H_2 O.$

Die Angabe, dass es sehr schwierig sei, Krystalle dieses Salzes zu erhalten, ohne die Flüssigkeit bis zur Syrupdicke abgedampft zu haben, bestätigte sich bei der Bereitung dieses Salzes nicht, sondern als ich, wie von Berlin*) angegeben wird, eine mässig concentrirte Lösung bei einer ziemlich hohen Sommertemperatur an der freien Luft abdunsten liess, erhielt ich auf diese Weise sehr schöne Krystalle, welche auf ähnliche Weise getrocknet werden mussten, wie die Ammoniakkaliverbindung, denn auch dieses Salz verliert gerne einen Theil seines Ammoniak. Die Krystalle über Schwefelsäure gebracht überzogen sich fast sofort mit einer porzellanartigen Schichte, während sie sich in einem gutverschlossenen Gefässe längere Zeit durchsichtig erhielten.

Eine Lösung von 15 Grmm. in 100 Ccm. Flüssigkeit zeigte eine noch stärkere Rotation als das eben beschriebene Kalisalz, indem sie für die Linie D 79°,3 betrug, was bei einem Gehalte von 7,2044 Grmm. freier Weinsäure bei 16° Cels. eine specifische Drehung von 275°,52 ausmachen würde.

Die Bestimmungen für die weitern Hauptspectrallinien finden sich in folgender Tabelle für die beiden letzteren Salze zusammengestellt.

---

*) Gmelin, Bd. V, pag. 406.

VIII. Tabelle. Antimonoxyd mit Weinsäure gekocht.

Länge des Beobachtungsrohrs = 0,3995 M.

Nro.	Weinsäure in 100 Cm. Fluss.	C	D	E	b	F	G	Temperat.	C	D	E	b	F	G
I.	26,667 grmm.	42,3	52°,5	67,5	70,3	79,5	102,8	14—15° Cels.	39,70	49,28	63,36	65,99	74,62	96,49
II.	13,333	—	31,8	—	—	—	—	—	—	59,70	—	—	—	—
III.	8,889	—	24,0	—	—	36,3	47,8	—	—	67,58	—	—	102,22	134,63
IV.	4,444	—	14,0	—	—	—	—	—	—	78,93	—	—	—	—
V.*	4,444	—	16,2	—	—	—	—	—	—	91,25	—	—	—	—

*) Nr. V. wurde mit Natronlauge neutralisirt.

IX. Tabelle. Antimonverbindungen.

		Gehalt an Salz in 100 Cm. Flüssigkeit.	Gehalt an freier Säure in 100 C. Flüss. berechnet	Spec. Gewicht der Flüssigkeit.	Temperatur der Beobachtung.	Beobachtete Rotation. C	D	E	b	F	G	Länge des Beobachtungsrohrs.	Specifische Rotation der freien Weinsäure berechnet. C	D	E	b	F	G
Weinsaures Antimonoxydkali	$C_4H_4(SbO)KO_6 + {}^1/_2 H_2O$	9,3	4,204	1,060	17°	41,4	53,3	69,5	81,9	73,2	116,4	0,3995	246,50	317,36	413,81	435,84	505,51	693°,07
Weinsaures Antimon-Ammoniak.	$C_4H_4(SbO)NH_4O_6 + {}^1/_2 H_2O$	15,0	7,204	1,085	16°	61,2	79,3	102,9	125,5	108,2	171,0	—	212,64	275,52	357,52	375,21	436,04	594,18

Aus diesen beschriebenen Bestimmungen ergeben sich zunächst weitere Beweise der grossen Wandelbarkeit des Drehungsvermögens der Weinsäure in ihren Verbindungen mit verschiedenen Metallen. Zwar sind die Bestimmungen nicht zahlreich genug, um einen vollständigen Ueberblick zu gewinnen, und insbesondere sind die Veränderungen, welche die Rotationen der weinsauren Salze durch Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur erfahren, kaum in Beobachtung gezogen, dennoch ergeben sich einige bestimmte Resultate über die Wirkung verschiedener Metalle und Radicale auf das Weinsäuremolecül. Die specifischen Gewichte der Lösungen sind stets bestimmt und in Tabellen aufgeführt, damit jeder nach Wunsch in Biot's Weise die Wassermasse berechnen kann, die auf die Molecüle der Weinsäure in den untersuchten Lösungen einwirkte; für diese erste übersichtliche Zusammenstellung, wie ich sie zu geben wünschte, sind diese Werthe des Wassergewichtes ohne Bedeutung. Eine Vergleichung der gefundenen Rotationen der Weinsäure in ihren Salzen ergiebt nun zunächst, wenn man für die Linie D und für die freie Weinsäure die Werthe zu Grunde legt, welche Arndtsen*) gefunden hat;

1) dass die specifische Rotation der Weinsäure durch jede Verbindung derselben mit Metallen oder Radicalen zunimmt, soweit derartige Verbindungen untersucht sind;

2) dass auch in den Salzen der Weinsäure der Wassergehalt der Lösung Einfluss ausübt auf die specifische Drehung, aber in viel geringerem Grade, als diess bei Lösungen freier Weinsäure der Fall ist.

In den neutralen Alkalisalzen ist mit Ausnahme der Lithionsalze bei gleicher Temperatur und ungefähr gleicher Concentration der Lösung auch das Drehungsvermögen der Weinsäure nahezu gleich, am meisten weichen die Ammoniaksalze ab.

Ebenso ist die specifische Drehung der Weinsäure in saurem Ammoniak und saurem Natronsalze nahezu gleich, in beiden jedoch höher als in der wässrigen Lösung der freien Säure und auffallend geringer als in den neutralen Salzen. Natron und Ammoniak wirken also in etwa gleicher Weise auf das Säuremolecül

*) a. a. O. pag. 414.

ein, und zwar wird die Einwirkung, welche beim Eintritt eines Atoms Natrium oder Ammonium geschieht, noch erhöht durch den Eintritt des zweiten Atoms Alkalimetall, und wenn man die für Alkalidoppelsalze gefundenen Werthe vergleicht, ergiebt sich, dass dies auch der Fall ist, wenn die beiden eingetretenen Metallatome qualitativ verschiedene sind; die ziemlich bedeutenden Differenzen, welche sich für die Weinsäure in den verschiedenen Doppelsalzlösungen ergeben haben, sind sicherlich nicht aus der allerdings bedeutenden Verschiedenheit der Concentration der Lösungen zu erklären; erst mannigfaltigere Untersuchungen werden hier eine Gesetzmässigkeit auffinden lassen.

Eine merkwürdige Abweichung von den übrigen Alkaliverbindungen der Weinsäure zeigen die Lithiumverbindungen.

	Gehalt an Weinsäure in Grm. in 100 Ccm.	Temp.	Spec. Drehung für D.
Neutr. Lithiumsalz.	16,11	11°	36°,05
» »	15,87	21°	35°,48
» »	12,08	10°	36°,46
» »	8,06	10°	37°,60
» »	6,44	10°	38°,84
Lith.-Kaliumsalz.	7,13	21°	41°,37
Saures Lithiumsalz.	10,50	21°	39°,28

Die Vergleichung der bei 21° und 11° Cels. angestellten Bestimmungen mit Lösungen von 16,11 und 15,87 Grmm. Säure (also fast gleicher Concentration) in 100 Ccm. Lösung ergiebt, dass die Temperatur-Differenz jedenfalls keinen bedeutenden Einfluss auf die specifische Drehung dieses Salzes ausübt, dabei ist aber die specifische Rotation der Weinsäure im sauren Salze höher, als in irgend einer Lösung des neutralen Salzes, während das Kalium-Lithium-Doppelsalz viel höhere specifische Drehung zeigt, als das saure Salz.

Besonders auffallend ist die Einwirkung der Borsäure, arsenigen Säure und des Antimonoxydes auf die specifische Rotation der Weinsäure. Die Einwirkung der Borsäure hat bereits Biot untersucht, aber wie oben bereits erwähnt, nur für wenige und nicht sehr präzise Farben. Ein Atom Borsäure verbunden mit einem Atome Weinsäure bewirkt, dass die specifische Drehung für D in einer Lösung die 16,63 Grmm. Weinsäure in 100 Ccm. enthält,

auf 43°,45 steigt, somit eben so hoch als in einer Lösung eines neutralen Alkalisalzes der Weinsäure bei gleichem Säuregehalt für 100 Ccm. und etwa gleicher Temperatur.

Noch höher steigt das Rotationsvermögen durch die Verbindung mit Antimonoxyd (vergleiche Tabelle VII), ja in dieser Verbindung geht dasselbe bereits weit über das bei den Alkalisalzen beobachtete hinaus. Dabei ist jedoch das Rotationsvermögen des Weinsäuremolecüls noch lange nicht auf seinen Culminationspunkt gelangt; es lässt sich durch Wassereinwirkung steigern auch in relativ viel höherem Grade, als in den Alkalisalzen, noch höher wird es gesteigert durch Eintritt von Alkalimetall, und in der Verbindung mit Stibonyl und Kalium zeigt die Weinsäure in den Lösungen, welche untersucht wurden, ein höheres moleculares Rotationsvermögen *), als irgend eine andere mir bekannte Substanz.

Die Wirkung der arsenigen Säure auf das Rotationsvermögen der Weinsäure steht an Intensität der des Antimonoxydes sehr nach, ist jedoch gleichfalls bedeutender, als der Einfluss der Alkalimetalle.

Eine Vergleichung der Drehungswinkel, welche für die verschiedenen Hauptlinien des Sonnenspectrum in den Lösungen der weinsauren Salze gefunden sind, mit den für die Linie D gefundenen Werthen ergiebt, dass dieselben mit den für den Quarz gefundenen Verhältnissen ziemlich gut übereinstimmen, mit Ausnahme der Borsäure-Weinsäure-Lösungen, welche weniger Borsäure enthielten, als dem einfachen Aequivalentverhältnisse beider entspricht. Die letztere Abweichung findet ihre unbedenkliche Erklärung darin, dass die Borsäure nur auf ein Aequivalent Weinsäure einwirkt, die übrigen Weinsäure-Quantitäten dagegen frei in der Lösung sich befinden und desshalb für die stärker brechbaren Lichtstrahlen geringere Drehungen bewirken, als dem Verhältnisse der Salzlösungen und des Quarzes entspricht). Die Drehungen, welche für die Linie F und G in den Lösungen der mit Antimonoxyd gekochten Weinsäure des Brechweinsteins und des Antimonoxyd-Ammoniaks gefunden sind, sind im Gegensatz zur freien Weinsäure grösser, als es der Dispersion des Quarzes und der übrigen

*) Allein die spec. Rotation im Quarze für D 2167 übertrifft dieselbe.

weinsauren Verbindungen entspricht; es könnte in diesen Lösungen sehr wohl die Ursache dieser Erscheinungen in einen starken Dispersionsvermögen der Antimonverbindungen liegen, doch würden nur weitere Untersuchungen darüber entscheiden können. Um die Verhältnisse der Winkel besser übersehen zu können, sind in den folgenden Tabellen die für die Linie D gefundenen Werthe = 1 gesetzt und hierzu die Drehungen der andern Linie für jede Salzlösung berechnet. Bestimmungen der Wellenlänge der Lichtarten für die Salzlösungen wurden nicht ausgeführt, da es ausser meinem Plane lag, ihr Verhältniss zum Drehungswinkel zu untersuchen.

I. Tabelle. Spec.-Drehung D = 1 gesetzt.

	C	D	E	b	F	G
Quarz.	0,7955	1,000	1,2672	—	1,4998	1,9474
Weinsaures Kali.	0,819	»	2,258	1,308	1,446	1,928
	0,814	»	1,268	1,335	1,512	1,921
	0,790	»	1,256	1,308	1,489	1,909
	0,757	»	1,235	1,267	1,461	1,903
	0,803	»	1,275	1,315	1,493	1,946
	0,763	»	1,244	1,290	1,474	1,933

II. Tabelle.

	C	D	E	b	F	G
Weins. Lithium.	0,802	1,000	1,259	1,314	1,474	1,900
	—	»	—	—	—	—
	—	»	—	—	1,488	—
	—	»	—	—	1,470	—
	—	»	—	1,325	1,525	—

III. Tabelle.

Weins. Borsäure.	C	D	E	b	F	G	Weinsäure: Borsäure
	0,782	1,000	1,287	1,325	1,539	1,990	1 Aequiv. : 1 Aequiv.
	0,807	»	1,271	1,312	1,495	1,941	2 » : »
	0,796	»	1,280	1,312	1,461	1,889	3 » : »
	0,802	»	1,256	1,295	1,462	1,823	4 » : »

IV. Tabelle.

Antimonoxyd	C	D	E	b	F	G
m. Weinsäure	0,8056	1000	1,306	1,339	1,514	1,958
	—	»	—	—	1,542	1,992

V. Tabelle.

	C	D	E	b	F	G
Antimonoxydkali	0,776	1,000	1,303	1,373	1,592	2,182
„ Ammoniak.	0,767	»	1,297	1,361	1,538	2,156